

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5596351号
(P5596351)

(45) 発行日 平成26年9月24日(2014.9.24)

(24) 登録日 平成26年8月15日(2014.8.15)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/30	(2014.01)	C09D 11/30
C09D 17/00	(2006.01)	C09D 17/00
C09C 3/10	(2006.01)	C09C 3/10
C09D 11/02	(2014.01)	C09D 11/02
C09B 67/08	(2006.01)	C09B 67/08

C
請求項の数 25 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-549827 (P2009-549827)
(86) (22) 出願日	平成20年2月13日 (2008.2.13)
(65) 公表番号	特表2010-518249 (P2010-518249A)
(43) 公表日	平成22年5月27日 (2010.5.27)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/051757
(87) 國際公開番号	W02008/098972
(87) 國際公開日	平成20年8月21日 (2008.8.21)
審査請求日	平成23年2月10日 (2011.2.10)
(31) 優先権主張番号	07102502.7
(32) 優先日	平成19年2月15日 (2007.2.15)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	テュルク, ホルガー ドイツ、68161、マンハイム、1、エ ル、2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン分散液、その製造方法及び用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタン (A) によって少なくとも部分的に被覆された顔料 (B) を含み、さらに少なくとも一種の重合防止剤 (C) を含む水性分散液であって、

ポリウレタン (A) が、

(a) 15 質量 % ~ 70 質量 % の、一分子あたり平均で 1 ~ 10 個のアロファナート基及び平均で 1 ~ 10 個の C - C 二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び

(b) 0 質量 % ~ 60 質量 % の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5 質量 % ~ 50 質量 % の、少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を有する化合物と (質量 % は、ポリウレタン (A) の全量に基づく)、

反応させることにより得られるものであり、

前記重合防止剤 (C) が、UV 吸収剤及びフリー ラジカル捕捉剤から選択され、且つ

前記重合防止剤 (C) が、ポリウレタン (A) 及び顔料 (B) の合計量に対して、0.1 ~ 1 質量 % 添加されていることを特徴とする水性分散液。

【請求項 2】

前記 UV 吸収剤が、シウ酸アニリド、トリアジン、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ハイドロキノン、及びハイドロキノンモノアルキルエーテルからなる群から選択される請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 3】

前記フリー ラジカル捕捉剤が、立体障害ヒンダードアミン及び置換フェノールからなる

10

20

群から選択される請求項 1 に記載の水性分散液。

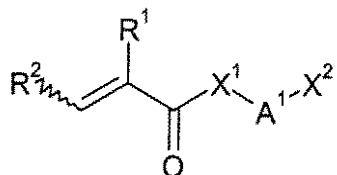
【請求項 4】

前記フリーラジカル捕捉剤が、 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペラジン、 2 , 6 -ジ-tert-ブチルピペリジン、 及びこれらの誘導体、 並びに tert - アルキル - 置換フェノールからなる群から選択される請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 5】

ジ又はポリイソシアネート (a) が、 少なくとも一種のジ又はポリイソシアネート (a 1) を、 下記一般式 I

【化 1】



10

(式中、

R¹ 及び R² は、 同一又は異なり、 水素及び C₁ ~ C₁₀ アルキルから独立して選択され、 X¹ は、 酸素及び N - R³ から選択され、

A¹ は、 C₁ ~ C₄ アルキル、 フェニル、 又は O - C₁ ~ C₄ アルキルによって、 非置換であるか又は单置換若しくは多置換された C₁ ~ C₂₀ アルキレンから選択され、 且つ一種以上の隣接していない C H₂ 基が酸素によって置換されていてもよく、

X² は、 水酸基及び NH - R³ から選択され、

R³ は、 それぞれ同一又は異なり、 水素、 C₁ ~ C₁₀ アルキル、 及びフェニルから選択される)

で示される少なくとも一種の化合物と反応させることにより製造される請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 6】

少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を有する少なくとも一種の化合物 (c) が、 1 , 1 , 1 - トリメチロール - C₁ ~ C₄ - アルキルカルボン酸、 クエン酸、 1 , 1 - ジメチロール - C₁ ~ C₄ - アルキルカルボン酸、 1 , 1 - ジメチロール - C₁ ~ C₄ - アルキルスルホン酸、 一分子あたり平均で 3 ~ 300 個の C₂ ~ C₃ アルキレンオキサイド単位を有するポリ - C₂ ~ C₃ - アルキレングリコール、 COOM 又は SO₃M 基を有する親水性ポリアミン (ここで、 M は、 アルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンから選択される) 、 少なくとも一種の脂肪族又は脂環式ジオールと、 少なくとも一種の脂肪族、 芳香族、 又は脂環式ジカルボン酸との重縮合によって製造されるポリエステルジオールから選択される請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 7】

ジ又はポリイソシアネート (b) と、 少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を有する化合物 (c) との反応により得られる少なくとも一種のポリウレタン (D) をさらに含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 8】

顔料 (B) が、 ポリウレタン (D) により部分的に被覆されている請求項 7 に記載の水性分散液。

【請求項 9】

ポリウレタン (A) のガラス転移温度 T_g が、 60 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 10】

少なくとも一種の光開始剤 (E) を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 11】

20

30

40

50

ポリウレタン(A)が、

(a) 15質量%～70質量%の、一分子あたり平均で1～10個のアロファナート基及び平均で1～10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び

(b) 0質量%～60質量%の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5質量%～50質量%の、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する化合物、及び

(d) 一般式Iで示される化合物と(質量%は、ポリウレタン(A)の全量に基づく)

、
反応させることにより得られるものである請求項1～10のいずれか1項に記載の水性分散液。

10

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液を製造する方法であって、
少なくとも一種の顔料(B)を、少なくとも一種のポリウレタン(A)及び少なくとも一種の重合防止剤(C)と分散させる工程を含む水性分散液の製造方法。

【請求項13】

更に、前記分散工程の前又は後に少なくとも一種のポリウレタン(D)を添加する工程を含む請求項12に記載の方法。

【請求項14】

分散を、ボールミル中で行う請求項12又は13に記載の方法。

【請求項15】

請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液を、基材の染色又は印刷用の製剤として、又はその製造に使用する方法。

20

【請求項16】

請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液の少なくとも一種を利用する工程を含む基材の染色又は印刷方法。

【請求項17】

請求項16に記載の方法によって染色又は印刷された基材。

【請求項18】

請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液の少なくとも一種を利用する工程を含むインクジェット方式用インクの製造方法。

30

【請求項19】

請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液の少なくとも一種を含むインクジェット方式用インク。

【請求項20】

請求項19に記載のインクジェット方式用インクを利用する工程を含む基材の印刷方法。

【請求項21】

請求項20に記載の方法により得られる印刷基材。

【請求項22】

少なくとも一種の顔料(B)、少なくとも一種の重合防止剤(C)、及び少なくとも一種のポリウレタン(A)を分散させることにより製造される少なくとも部分的に被覆された顔料であって、

40

ポリウレタン(A)が、

(a) 15質量%～70質量%の、一分子あたり平均で1～10個のアロファナート基及び平均で1～10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び

(b) 0質量%～60質量%の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5質量%～50質量%の、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する化合物と(質量%は、ポリウレタン(A)の全量に基づく)、

反応させることにより得られるものあり、前記重合防止剤(C)が、UV吸収剤及びフリーラジカル捕捉剤から選択され、且つ

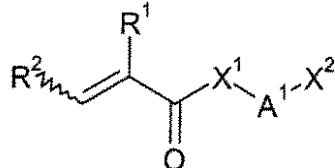
50

前記重合防止剤(C)が、ポリウレタン(A)及び顔料(B)の合計量に対して、0.1～1質量%添加されていることを特徴とする少なくとも部分的に被覆された顔料。

【請求項23】

ジ又はポリイソシアネート(a)が、少なくとも一種のジ又はポリイソシアネート(a 1)を、下記一般式I

【化2】



10

(式中、

R¹及びR²は、同一又は異なり、水素及びC₁～C₁₀アルキルから独立して選択され、X¹は、酸素及びN-R³から選択され、

A¹は、C₁～C₄アルキル、フェニル、又はO-C₁～C₄アルキルによって、非置換であるか又は单置換若しくは多置換されたC₁～C₂₀アルキレンから選択され、且つ一種以上の隣接していないCH₂基が酸素によって置換されていてもよく、

X²は、水酸基及びNH-R³から選択され、

R³は、それぞれ同一又は異なり、水素、C₁～C₁₀アルキル、及びフェニルから選択される)

で示される少なくとも一種の化合物と反応させることにより調製される請求項22に記載の少なくとも部分的に被覆された顔料。

【請求項24】

ポリウレタン(A)が

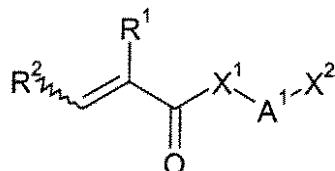
(a) 15質量%～70質量%の、一分子あたり平均で1～10個のアロファナート基及び平均で1～10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び

(b) 0質量%～60質量%の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5質量%～50質量%の、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する化合物、及び

(d) 一般式I

【化3】



20

(式中、

R¹及びR²は、同一又は異なり、水素、C₁～C₁₀アルキルから独立して選択され、X¹は、酸素及びN-R³から選択され、

A¹は、C₁～C₄アルキル、フェニル、又はO-C₁～C₄アルキルによって、非置換であるか又は单置換若しくは多置換されたC₁～C₂₀アルキレンから選択され、且つ一種以上の隣接していないCH₂基が酸素によって置換されていてもよく、

X²は、水酸基及びNH-R³から選択され、

R³は、それぞれ同一又は異なり、水素、C₁～C₁₀アルキル、及びフェニルから選択される)

で示される化合物と、

40

50

反応させることにより得られるものである請求項2_2又は2_3に記載の少なくとも部分的に被覆された顔料。

【請求項 2 5】

(a) 15 質量% ~ 70 質量% の、一分子あたり平均で 1 ~ 10 個のアロファナート基及び平均で 1 ~ 10 個の C - C 二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び

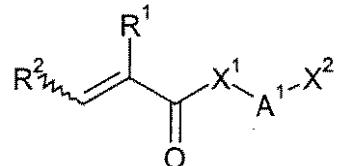
(b) 0 質量% ~ 60 質量% の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5 質量% ~ 50 質量% の、少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を有する化合物、及び

(d) 一般式 I

【化 4】

10



(式中、

R¹ 及び R² は、同一又は異なり、水素、C₁ ~ C₁₀ アルキルから独立して選択され、

X¹ は、酸素及び N - R³ から選択され、

A¹ は、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニル、又は O - C₁ ~ C₄ アルキルによって、非置換であるか又は单置換若しくは多置換された C₁ ~ C₂₀ アルキレンから選択され、且つ一種以上の隣接していない C H₂ 基が酸素によって置換されていてもよく、

X² は、水酸基及び N H - R³ から選択され、

R³ は、それぞれ同一又は異なり、水素、C₁ ~ C₁₀ アルキル、及びフェニルから選択される)

20

で示される少なくとも一種の化合物と(質量% は、ポリウレタンの全量に基づく)、反応させることにより製造されるポリウレタン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

30

本発明は、ポリウレタン(A)によって少なくとも部分的に被覆された顔料(B)を含み、さらに少なくとも一種の重合防止剤(C)を含む水性分散液であって、ポリウレタン(A)が、

(a) 15 質量% ~ 70 質量% の、一分子あたり平均で 1 ~ 10 個のアロファナート基及び平均で 1 ~ 10 個の C - C 二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び

(b) 0 質量% ~ 60 質量% の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5 質量% ~ 50 質量% の、少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を有する化合物と(質量% は、ポリウレタン(A)の全量に基づく)、

反応させることにより得られるものあり、

前記重合防止剤(C)が、UV 吸収剤及びフリーラジカル捕捉剤から選択され、且つ前記重合防止剤(C)が、ポリウレタン(A)及び顔料(B)の合計量に対して、0.1 ~ 1 質量% 添加されていることを特徴とする水性分散液を提供する。

40

【0 0 0 2】

さらに、本発明は、本発明の少なくとも部分的に被覆された顔料及び本発明の水性分散液の製造、及びそれらの用途に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

顔料をさらに処理して記録液、特にインクなどを製造するために、顔料を液体、特に水性媒体中に分散させることが頻繁に必要とされる。インクジェット法(サーマルインクジェット、ピアゾインクジェット、連続インクジェット、転写印刷方式など)に用いられる

50

インクには、特に厳しい要件が置かれる：それらは、印刷に好適な粘度及び表面張力を有している必要があり、貯蔵時に安定でなければならない、すなわち凝固又は凝集すべきではなく、プリンターノズルの目詰まりを招いてはならない。これは、分散された、すなわち溶解していない着色剤粒子を含むインクの場合に特に問題がある。貯蔵時における安定性として、これらの記録液、特にインクには、分散された着色剤粒子が堆積しないことがさらに要求される。さらに、連続インクジェットの場合、電導度塩の添加に対して安定であり、イオン含有量の増加につれてフロックが形成する可能性もないことが必要とされる。また、得られた印刷物が、色彩要件を満たしていかなければならない。すなわち、光沢や陰影の深さを示し、適切な場合には定着などの後処理後、乾燥摩擦堅牢性、光堅牢性、水堅牢性、湿潤摩擦堅牢性などの優れた堅牢性及び優れた乾燥性を有している必要がある。

10

【0004】

乾燥摩擦堅牢性、湿潤乾燥堅牢性、及び洗濯堅牢性などの特に優れた堅牢性を印刷基材に確保するために、印刷物をいわゆる放射線硬化を介して定着することができる。いわゆる放射線硬化性インクは、この目的のために用いられる（参照、特許文献1及び2）。放射線硬化性インクジェットインクは、通常、化学線に暴露することにより硬化する金属を含む。さらに、放射線硬化性インクジェットインクでは、光開始剤も含まれる。

【0005】

特許文献3では、アロファナート基を含む放射線硬化性ポリウレタンを含む水性分散液、及び当該分散液をインクジェットインクに使用することが開示されている。開示されているインクジェットインクを印刷し、化学線を照射することにより、優れた堅牢性を有する印刷基材が得られる。しかしながら、多くの場合、印刷物を硬化させるために化学線に依存する必要があることは実際には望ましくない。平面でない基板上の印刷物の均一な硬化は、放射線源に最適な形状を予め必要条件とし、これは常に確実ではない。しかしながら、特許文献3で開示されたインクでは、問題となっているインクが安定剤（遊離基補足剤、重合防止剤）を用いずに製造された場合にのみ、熱硬化を行うことができる。一方、このようなインクは、ある場合では貯蔵期間に限界がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】U.S.5,623,001

30

【特許文献2】EP0993495

【特許文献3】WO2006/089933

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、顔料の水性分散液を提供することである。また、本発明の目的は、化学線及び/又は熱により特に効率よく硬化することが可能であり、長い貯蔵期間を有するインクジェット法用インクを提供することである。また、本発明の目的は、前記インクジェット法用インクの製造方法を提供する。さらに、本発明の目的は、印刷基材、特に、優れた手触り及び堅牢性を有する印刷織物基材を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

我々は、上記目的が、冒頭に記載した水性分散液により達成されることを見出した。

【発明を実施するための形態】

【0009】

ここで使用する用語“インクジェット法用インク”と“インクジェットインク”とは、同じものである。

【0010】

本発明の目的では、ポリウレタンは、ウレタン基によって結合したポリマーだけでなく、より一般的な意味で活性水素原子を有する化合物とジ又はポリイソシアネートとの反応

50

によって得られるポリマーであると解釈すべきである。したがって、本発明の目的において、ポリウレタンは、ウレタン基と同様に、尿素、アロファナート、ビウレット、カルボジイミド、アミド、エステル、エーテル、ウレトンイミン、ウレチジオン、イソシアヌレート、又はオキサソリジン基を含んでいてもよい。一般的な参考文献として、次のものが挙げられる：Kunstsstoffhandbuch/Saechtling、第26版、Carl-Hanser出版社、ミュンヘン 1995、第491頁、参照。より特別には、本発明の目的のため、ポリウレタンはアロファナート基を含む。

【0011】

本発明の一実施形態では、ポリウレタン(A)は超分岐鎖ポリウレタンではない。超分岐ポリウレタンは、知られており、例えばJ.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1997, C37(3), 555において記載されている。 10

【0012】

本発明による水性分散液は、ポリウレタン(A)によって少なくとも部分的に被覆された顔料(B)を含む。

【0013】

以下、“少なくとも一種のポリウレタンによって少なくとも部分的に被覆された顔料”とは、外面がポリウレタン(A)によって完全に又は部分的に被覆された粒子状の顔料を意味する。特定の割合の顔料粒子がポリウレタン(A)によって被覆されていないものと、他の顔料粒子の外面が完全に又は部分的にポリウレタン(A)によって被覆されているものと、双方の粒子状顔料の混合物も同様に“ポリウレタン(A)によって少なくとも部分的に被覆された顔料”的定義に含まれる。 20

【0014】

ポリウレタン(A)は、一種以上のポリウレタン(A)を含んでいてもよい。二種以上のポリウレタン(A)を含む場合、ポリウレタン(A)と関連する数値データは、常に、ポリウレタン(A)の総量に基づく。

【0015】

本発明の一実施形態において、少なくとも一種のポリウレタン(A)によって少なくとも部分的に被覆された顔料は、その外面の少なくとも10%、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%をポリウレタン(A)によって被覆される。

【0016】

被覆された度合いは、光学顕微鏡又は電子顕微鏡法(TEM, cryo-TEM, SEM)などの顕微鏡法によるゼータ電位の測定によって決定でき、特にフリーズラクチャー調製技術を用いた、乾燥させた少なくとも部分的に被覆された顔料へのNMR分光法又は光電子分光法によって測定することができる。 30

【0017】

本発明では、少なくとも部分的に被覆された顔料(B)は、ドイツ標準規格DIN55944により、実質的に水に不溶の微粉化された、有機又は無機の顔料を少なくとも部分的に被覆することにより得られる。本発明の水性分散液は、カーボンブラックを含む有機顔料から製造されるのが好ましい。特に好ましい顔料(B)の例を、以下に挙げる。

【0018】

有機顔料：

- モノアゾ顔料：C.I. ピグメントブラウン25；C.I. ピグメントオレンジ5、13、36及び67；C.I. ピグメントレッド1、2、3、5、8、9、12、17、22、23、31、48；1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、52：1、52：2、53、53：1、53：3、57：1、63、112、146、170、184、210、245及び251；C.I. ピグメントイエロー-1、3、73、74、65、97、151及び183；
- ジアゾ顔料：C.I. ピグメントオレンジ16、34及び44；C.I. ピグメントレッド144、166、214及び242；C.I. ピグメントイエロー-12、13、14、16、17、81、83、106、113、126、127、155、174、176

40

50

及び 188；

- アントアントロン (anthanthrone) 顔料：C.I. ピグメントレッド 168 (C.I. Vat オレンジ 3)；
 - アントラキノン顔料：C.I. ピグメントイエロー-147 及び 177；C.I. ピグメントバイオレット 31；
 - アントラキノン顔料：C.I. ピグメントイエロー-147 及び 177；C.I. ピグメントバイオレット 31；
 - アントラビリミジン顔料：C.I. ピグメントイエロー-108 (C.I. Vat イエロー-20)；
 - キナクドリン顔料：C.I. ピグメントレッド 122、202 及び 206；C.I. ピグメントバイオレット 19；
 - キノフタロン顔料：C.I. ピグメントイエロー-138；
 - ジオキサジン顔料：C.I. ピグメントバイオレット 23 及び 37；
 - フラバントロン顔料：C.I. ピグメントイエロー-24 (C.I. Vat イエロー-1)；
 - インダントロン顔料：C.I. ピグメントブルー-60 (C.I. Vat ブルー-4) 及び 64 (C.I. Vat ブルー-6)；
 - イソインドリン顔料：C.I. ピグメントオレンジ 69；C.I. ピグメントレッド 260；C.I. ピグメントイエロー-139 及び 185；
 - イソインドリノン顔料：C.I. ピグメントオレンジ 61；C.I. ピグメントレッド 257 及び 260；C.I. ピグメントイエロー-109、110、173 及び 185；
 - イソビオラントロン顔料：C.I. ピグメントバイオレット 31 (C.I. Vat バイオレット 1)；
 - 金属錯体顔料：C.I. ピグメントイエロー-117、150 及び 153；C.I. ピグメントグリーン 8；
 - ペリノン顔料：C.I. ピグメントオレンジ 43 (C.I. Vat オレンジ 7)；C.I. ピグメントレッド 194 (C.I. Vat レッド 15)；
 - ペリレン顔料：C.I. ピグメントブラック 31 及び 32；C.I. ピグメントレッド 123、149、178、179 (C.I. Vat レッド 23)、190 (C.I. Vat レッド 29) 及び 224；C.I. ピグメントバイオレット 29；
 - フタロシアニン顔料：C.I. ピグメントブルー-15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6 及び 16；C.I. ピグメントグリーン 7 及び 36；
 - ピラントロン顔料：C.I. ピグメントオレンジ 51；C.I. ピグメントレッド 216 (C.I. Vat オレンジ 4)；
 - チオインディゴ顔料：C.I. ピグメントレッド 88 及び 181 (C.I. Vat レッド 1)；C.I. ピグメントバイオレット 38 (C.I. Vat バイオレット 3)；
 - トリアリールカルボニウム顔料：C.I. ピグメントブルー-1、61 及び 62；C.I. ピグメントグリーン 1；C.I. ピグメントレッド 81、81:1 及び 169；C.I. ピグメントバイオレット 1、2、3 及び 27；C.I. ピグメントブラック 1 (アニリンブラック)；
- C.I. ピグメントイエロー-101 (アルダジンイエロー)；
C.I. ピグメントブラウン 22。

【0019】

無機顔料：

- 白色顔料：二酸化チタン (C.I. ピグメントホワイト 6)、亜鉛白、有色素の酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、リトポン；鉛白；
- 黒色顔料：酸化鉄ブラック (C.I. ピグメントブラック 11)、鉄-マンガンブラック、スピネルブラック (C.I. ピグメントブラック 27)；カーボンブラック (C.I. ピグメントブラック 7)；
- カラー顔料：酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン；クロムグリーン (C.I. ピグ

10

20

30

40

50

メントグリーン 48) ; コバルトグリーン (C.I. ピグメントグリーン 50) ; ウルトラマリングリーン ; コバルトブルー (C.I. ピグメントブルー 28 及び 36) ; ウルトラマリンブルー ; 鉄ブルー (C.I. ピグメントブルー 27) ; マンガンブルー ; ウルトラマリンバイオレット ; コバルト及びマンガンバイオレット ; 酸化鉄赤 (C.I. ピグメントレッド 101) ; 硫化セレン化カドミウム (C.I. ピグメントレッド 108) ; モリブデン酸塩 (C.I. ピグメントレッド 104) ; ウルトラマリン赤 ; 酸化鉄ブラウン、混合ブラウン、スピネル及びクロム相 (C.I. ピグメントブラウン 24、29 及び 31) 、クロムオレンジ ; 酸化鉄イエロー (C.I. ピグメントイエロー 42) ; ニッケルチタンイエロー (C.I. ピグメントイエロー 53 ; C.I. ピグメントイエロー 157 及び 164) ; クロムチタンイエロー ; 硫化カドミウム及び硫化カドミウム亜鉛 (C.I. ピグメンイエロー 37 及び 35) ; クロムイエロー (C.I. ピグメントイエロー 34) 、鉛イエロー、クロム酸アルカリ土類金属 ; ナポリイエロー ; バナジウム酸ビスマス (C.I. ピグメントイエロー 184) ;

- 干渉顔料 : コーティングされた金属プレートレットに基づく金属効果顔料 ; 金属酸化物コーティングマイカプレートレットに基づく真珠光沢顔料 ; 液晶顔料。

【0020】

好ましい顔料 (B) は、モノアゾ顔料 (特に、レーキ化 BONS 顔料、ナフトール AS 顔料) ジアゾ顔料 (特に、ジアリールイエロー顔料、ビスマセトアセトアニリド顔料、ジスアゾピラゾロン顔料) 、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ペリノン顔料、フタロシアニン顔料、トリアリールカルボニウム顔料 (アルカリブルー顔料、レーキ化ローダミン、錯体アニオンとの染料塩) 、イソインドリン顔料およびカーボンブラック。

【0021】

特に好ましい顔料 (B) の例は、次のものである : カーボンブラック、C.I. ピグメントイエロー 138 、 C.I. ピグメントレッド 122 及び 146 、 C.I. ピグメントバイオレット 19 、 C.I. ピグメントブルー 15 : 3 および 15 : 4 、 C.I. ピグメントブラック 7 、 C.I. ピグメントオレンジ 5 、 38 および 43 および C.I. ピグメントグリーン 7 。

【0022】

本発明の一実施形態では、ポリウレタン (A) は、示差走査熱量測定 (DSC) によって測定されるガラス転移温度が、50 以下、好ましくは 40 以下である。

【0023】

本発明において、ポリウレタン (A) は、

(a) 15 質量 % ~ 70 質量 % 、好ましくは 30 ~ 60 質量 % の、1 分子あたり平均で 1 ~ 10 個のアロファナート基及び平均で 1 ~ 10 個の C - C 二重結合 (平均値は好ましくは数平均の基づく) を含むジ又はポリイソシアネート、

(b) 0 ~ 60 質量 % 、好ましくは 20 質量 % 以下の他のジ又はポリイソシアネート、及び

(c) 5 質量 % ~ 50 質量 % 、好ましくは 30 質量 % ~ 50 質量 % の少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基を有する化合物とを、

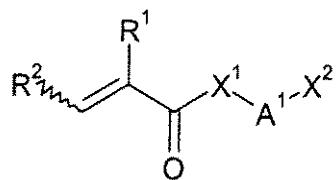
反応させることにより得られる。

【0024】

一分子あたり平均で 1 ~ 10 個、好ましくは 5 個以下のアロファナート基及び平均で 1 ~ 10 個、好ましくは 5 個以下の C - C 二重結合を有する (平均値は、それぞれ質量平均、好ましくは数平均に基づく) 、少なくとも一種のジ又はポリイソシアネート (a) は、触媒の存在下、少なくとも一種のジイソシアネート (a1) と、下記一般式 I

【0025】

【化1】



【0026】

(ここで、略して化合物(a2)とも言い、変数は下記の通りに定義する：

10

R¹及びR²は、同一又は異なり、水素、及び例えは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシルなどのC₁~C₁₀アルキル；より好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、及びtert-ブチルなどのC₁~C₄アルキル、特に好ましくはメチルから独立して選択され；

X¹は、酸素及びN-R³から選択され、

A¹は、C₁~C₂₀アルキレン、好ましくはC₂~C₁₀アルキレン、例えは、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、好ましくは-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-から選択され、これらは、

20

C₁~C₄アルキル、例えは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、又はtert-ブチル、好ましくはメチル、

フェニル、又は

-O-C₁~C₄アルキル、例えは、-O-CH₃、-O-CH₂H₅、-O-n-C₃H₇、-O-CH(CH₃)₂、-O-n-C₄H₉、-O-iso-C₄H₉、-O-sec-C₄H₉、-O-C(CH₃)₃によって、非置換であるか又は单置換若しくは多置換され、

置換されたC₁~C₂₀アルキレンの例としては、-CH(CH₃)₂、-CH(CH₂H₅)₂、-CH(CH₆H₅)₂、-CH₂-CH(CH₃)₂、cis-及びtrans-CH(CH₃)₂-CH(CH₃)₂、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂、-CH₂-CH(CH₂H₅)₂、-CH₂-CH(n-C₃H₇)₂、-CH₂-CH(iso-C₃H₇)₂などが挙げられ、

30

ここで、置換された又は非置換のC₁~C₂₀アルキレンの一種以上の隣接していないCH₂基が、酸素によって置換されていてもよく、例えは、-CH₂-O-CH₂-、-CH₂-O-(CH₂)₂-、-[CH₂-O]₂-、-[CH₂)₂-O]₃-、(CH₂)₂-などであり、

X²は、NH-R³及び好ましくは酸素から選択され、

R³は、それぞれ異なり又は好ましくは同じであり、水素、フェニル、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシルなどのC₁~C₁₀アルキル；より好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、及びtert-ブチルなどのC₁~C₄アルキル、特にメチルから選択される)

40

で示される少なくとも一種の化合物から製造された化合物であるのが好ましい。

【0027】

一般式Iで示される特に好ましい化合物は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ-

50

ト及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートである。

【0028】

ポリウレタンは、少なくとも一種の触媒の不存在下、又は好ましくは存在下で調製することができる。

【0029】

有用な触媒の例としては、ポリウレタン化学に用いられる一般的な触媒の全てが挙げられる。

【0030】

ポリウレタン化学に用いられる一般的な触媒は、好ましくは、有機アミン、特に、第3級脂肪族、脂環式、又は芳香族アミン、及びルイス酸有機金属化合物である。

10

【0031】

有用なルイス酸有機金属化合物としては、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)オクトエート、エチルヘキサン酸錫(II)、及びラウリン酸錫(II)などの有機カルボン酸の錫(II)塩、ジメチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジブチレート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジラウレート、マレイン酸ジブチル錫、ジオクチル錫ジラウレート、及びジオクチル錫ジアセテートなどの有機カルボン酸のジアルキル錫(IV)誘導体などの錫化合物が挙げられる。鉄、チタン、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトのアセチルアセトナートなどの金属錯体も有用である。他の有用な金属化合物は、Blank等、in

Progress in Organic Coatings, 1999、第35版、第19頁以下に記載されている。

20

【0032】

好適なルイス酸有機金属化合物は、ジメチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジルコニウムアセチルアセトナート、及びジルコニウム2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートである。

【0033】

同様に、ビスマス、亜鉛、及びコバルト触媒、及びセシウム塩を親水性触媒として用いることができる。有用なセシウム塩は、以下のアニオンを用いた化合物が挙げられる: F⁻、Cl⁻、ClO⁻、ClO₃⁻、ClO₄⁻、Br⁻、J⁻、JO₃⁻、CN⁻、OCN⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、S²⁻、SH⁻、HSO₃⁻、SO₃²⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、S₂O₂²⁻、S₂O₅²⁻、S₂O₄²⁻、SO₄²⁻、S₂O₅²⁻、S₂O₆²⁻、S₂O₇²⁻、S₂O₈²⁻、H₂PO₂⁻、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻、P₂O₇⁴⁻、(OC_nH_{2n+1})⁻、(C_nH_{n-1}O₂)⁻、(C_nH_{2n-3}O₂)⁻、及び(C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻(式中、nは1~20の整数を表す)。

30

【0034】

アニオンが式(C_nH_{2n-1}O₂)⁻及び(C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻(式中、nは1~20を示す)であるカルボン酸亜鉛及びカルボン酸セシウムが好ましい。特に好ましいセシウム塩としては、一般式(C_nH_{2n-1}O₂)⁻(式中、nは1~20の整数を表す)のアニオンのモノカルボン酸塩が挙げられる。ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、2-エチルヘキサノエート、n-オクタノアート、及びネオデカノアートが、特に言及されるべきである。

40

【0035】

一般的な有機アミンとして、次の例が挙げられる:トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタン-1,4-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、3-メチル-6-ジメチルアミノ-3-アザペントール、ジメチルアミノプロピルアミン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)ブタン、

50

ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリン、N-シクロヘキシリモルホリン、2-ジメチルアミノエトキシエタノール、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミノ-N-メチルエタノールアミン、N-メチルイミダゾール、N-ホルミル-N,N'-ジメチルブチレンジアミン、N-ジメチルアミノエチルモルホリン、3,3'-ビスジメチルアミノジ-n-プロピルアミン、及び/又は2,2'-ジピパラジンジイソプロピルエーテル、ジメチルピパラジン、トリス(N,N-ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサヒドロトリアジン、1,2-ジメチルイミダゾール、4-クロロ-2,5-ジメチル-1-(N-メチルアミノエチル)イミダゾール、2-アミノプロピル-4,5-ジメトキシ-1-メチルイミダゾール、1-アミノプロピル-2,4,5-トリブチルイミダゾール、1-アミノエチル-4-ヘキシリイミダゾール、1-アミノブチル-2,5-ジメチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、及び/又は1-(3-アミノプロピル)-2-メチルイミダゾール。

【0036】

好ましい有機アミンは、独立して二個のC₁~C₄アルキル基、及び4~20個の炭素原子を有する一個のアルキル又はシクロアルキル基を有するトリアルキルアミンであり、例えば、ジメチルドデシルアミンなどのジメチル-C₄~C₁₅-アルキルアミン、又はジメチル-C₃~C₈-シクロアルキルアミンである。同様に、好ましい有機アミンは、必要であれば酸素又は窒素などの他のヘテロ原子を含んでいてもよい二環式アミンであり、例えば、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンである。

【0037】

酢酸アンモニウム又はトリエチルアミンを用いるのが特に好ましく、N,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム2-エチルヘキサノエートを用いるのが最も好ましい。

【0038】

2種以上の上述した化合物の混合物を触媒として用いることもできる。

【0039】

アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、N-メチルピロリドン、及び/又はN-エチルピロリドンなどの有機溶媒に可溶な、上述した化合物から選択される触媒を用いるのが特に好ましい。

【0040】

触媒は、ジイソシアネート(a1)に対して、0.0001質量%~10質量%、より好ましくは0.001質量%~5質量%の量で用いられるのが好ましい。

【0041】

触媒は、触媒の性質に応じて、固体、液体、又は溶液の形態で添加することができる。有用な溶媒としては、トルエン、エチルアセテート、ヘキサン、及びシクロヘキサンなどの芳香族又は脂肪族炭化水素、エチルアセテートなどのカルボン酸エステルなど、水と混ざらない溶媒が挙げられる。有用な溶媒としては、アセトン、THF、及びN-メチルピロリドン及びN-エチルピロリドンがさらに挙げられる。触媒は、固体又は液体で添加されるのが好ましく、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、N-メチルピロリドン又はN-エチルピロリドンなどの有機溶媒の溶液として添加されるのが最も好ましい。

【0042】

ジイソシアネート(a1)は、脂肪族、芳香族、及び脂環式ジイソシアネートなどから選択される。芳香族ジイソシアネートの例は、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)、及びいわゆるTDI混合物(2,4-トリレンジイソシアネート及び2,6-トリレンジイソシアネートの混合物)である。

【0043】

脂肪族ジイソシアネートの例は、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,12-ドデ

10

20

30

40

50

カメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、2-ブチル-2-エチルペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及び特にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)である。

【0044】

脂環式ジイソシアネートの例は、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2-イソシアナトプロピルシクロヘキシルイソシアネート、2,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)ジイソシアネート、及び4-メチルシクロヘキサン1,3-ジイソシアネート(H-TDI)である。

【0045】

反応性が異なる基を有するイソシアネートの例としては、1,3-フェニレンイソシアネート1,4-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、及び2,6-トリレンジイソシアネートである。

【0046】

上述したジイソシアネートの混合物も当然に用いることができる。

【0047】

ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)は、10:1~1:1、好ましくは5:1~5:4のモル比で用いることができる。

【0048】

本発明の一実施形態では、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)は、20~150、好ましくは50~130の範囲内の温度でそれぞれ反応させることができる。

【0049】

本発明の一実施形態では、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)を、溶媒中で、好ましくは、トルエン、アセトン、又はテトラヒドロフラン、又はこれらの混合物など、有機溶媒又は有機溶媒の混合物中で反応させることができる。本発明の他の実施形態では、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)の反応を、溶媒を用いずに実施する。

【0050】

本発明の一実施形態では、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)のモル比など、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)の反応のための反応条件は、ジイソシアネート(a)が2個のイソシアネート基、1~10個のアロファナート基、及び1~10個のC-C二重結合を有しているが、O-CO-NH基は有していないように選択される。本発明の他の実施形態では、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)のモル比など、ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)の反応のための反応条件は、ジイソシアネート(a)が2個のイソシアネート基、1~9個のアロファナート基、1~9個のC-C二重結合、及び一個以上のO-CO-NH基を有しているように選択する。

【0051】

ジイソシアネート(a1)及び化合物(a2)の反応が終わった後、例えば、ジイソシアネート(a1)又は化合物(a2)などの未反応の出発材料を除去することによって、ジ又はポリイソシアナート(a)を分離することができる。ジイソシアネート(a1)又は化合物(a2)などの未反応の出発材料を除去する方法としては、好ましくは減圧下で、これらを蒸留によって除去するのが好ましい。薄膜蒸発器が特に好ましい。未反応のジイソシアネート(a1)は蒸留によって除去しないのが好ましい。

【0052】

本発明の一実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(a)は、23での動的粘度が、500~2000mPa·s、好ましくは600~1800mPa·s、特に好ましくは700~1500mPa·sである。

【0053】

本発明の一実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(a)は、NCO含有量が、8質

10

20

30

40

50

量%～20質量%、好ましくは12質量%～17質量%である。NCO含有量は滴定などにより決定できる。

【0054】

ポリウレタン(A)は、ジ又はポリイソシアネート(a)を、少なくとも一種の他のジ又はポリイソシアネート(b)と反応させることにより調製される。ジ又はポリイソシアネート(b)は、上述した脂肪族、芳香族、脂環式ジイソシアネートから選択することができる。

【0055】

本発明の一実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(b)は、ジイソシアネート(a1)とは異なるように選択される。

10

【0056】

本発明の一実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(b)は、ジイソシアネート(a1)と同類のものとなるように選択することができる。本発明の特別な実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(a)の調製が終わった後、未反応のジイソシアネート(a1)を分離しないことにより、ジイソシアネート(a1)と同等であるジ又はポリイソシアネートを選択する工程を有する。

【0057】

本発明の範囲では、ポリウレタン(A)を、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する少なくとも一種の化合物(化合物(c)とも称する)と反応させることによって、さらに調製する。特にイソシアネート易反応性基としては、SH基、ヒドロキシリ基、NH₂基、及びNHR³基(式中、R³は上記で定義した通りである)が挙げられる。

20

【0058】

化合物(c)は、親水性又は疎水性であってもよい。

【0059】

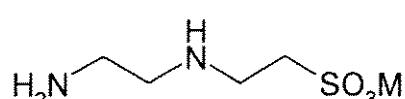
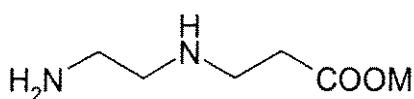
少なくとも一種の化合物(c)は、好ましくは次ぎから選択される；1,1,1-トリメチロール酢酸、1,1,1-トリメチロールプロパン酸、1,1,1-トリメチロールブチル酸、クエン酸などの1,1,1-トリメチロール-C₁～C₄-アルキルカルボン酸、1,1-ジメチロール酢酸、1,1-ジメチロールプロパン酸、1,1-ジメチロールブチル酸などの1,1-ジメチロール-C₁～C₄-アルキルカルボン酸、1,1-ジメチロール-C₁～C₄-アルキルスルホン酸、一分子あたり平均で3～300個のアルキレンオキサイド単位を有するポリ-C₂～C₃-アルキレングリコール、特に一分子あたり平均(数平均)で3～300個のエチレンオキサイド単位を有するポリエチレングリコール、及び一分子あたり平均(数平均)で3～300個のエチレンオキサイド単位を有し、且つプロピレンオキサイドのモル分率よりもエチレンオキサイドのモル分率が高いエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの重付加物；

30

下記化合物などのCOOM又はSO₃M基を有する親水性ジアミン、

【0060】

【化2】



40

【0061】

(ここで、それぞれのMは、アルカリ金属イオン、特にNa⁺、及びアンモニウムイオンから選択される)；

少なくとも一種の脂肪族又は脂環式ジオール、好ましくはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、cis-1,4-シクロヘキサンジオール、trans-シクロヘキサンジオール、cis-及びtrans-1,4-ジヒドロ

50

キシメチルシクロヘキサン（シクロヘキサンジメタノール）と、少なくとも一種の脂肪族、芳香族、又は脂環式ジカルボン酸、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸との重縮合によって調製可能なポリエステルジオール。

【0062】

本発明の一実施形態では、例えば、コハク酸及びイソフタル酸、グルタル酸及びイソフタル酸、アジピン酸及びイソフタル酸、コハク酸及びテレフタル酸、グルタル酸及びテレフタル酸、アジピン酸及びテレフタル酸など、一方が芳香族であり他方が脂肪族である少なくとも2種のジカルボン酸を、ポリエステルジオール調製のために選択する。

【0063】

二種以上のジカルボン酸を用いてポリエステルジオールを調製するためには、いかなるモル比を用いることができる。芳香族カルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸を用いた場合、モル比は、10:1~1:10が好ましく、1.5:1~1:1.5が特に好ましい。

【0064】

本発明の一実施形態では、化合物(c)として用いられるポリエステルジオールは、ドイツ標準規格DIN53240により測定される、ヒドロキシル価が、20~200mg KOH/g、好ましくは50~180mg KOH/g、最も好ましくは100~160mg KOH/gである。

【0065】

本発明の一実施形態では、化合物(c)として用いられるポリエステルジオールが、500~100,000g/mol、好ましくは700~50,000g/mol、より好ましくは30,000g/mol以下の分子量M_wを有する。

【0066】

他の好ましい化合物(c)は、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,1-ジメチロールプロパンである。

【0067】

本発明の一実施形態では、一方が、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,1-ジメチロールプロパンから選択される少なくとも2種の化合物(c)と反応させる。

【0068】

本発明の一実施形態では、(d)ジ又はポリイソシアネート(a)及び他のジ又はポリイソシアネート(b)、存在する場合には化合物(c)との反応において、一般式(I)で示される少なくとも一種の化合物をさらに添加することによりポリウレタン(A)を合成する工程を含む。

【0069】

一般式(I)の化合物は、上述した通りである。

【0070】

一般式(I)の化合物(d)として、一分子あたり平均で1~10個のアロファナート基及び平均で1~10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート(a)の製造用以外の、一般式(I)で示される化合物を用いてもよい。しかしながら、化合物(d)と化合物(a2)は同一であるのが好ましい。

【0071】

ポリウレタン(A)の合成は、ポリウレタン化学の従来の方法によって実施することができる。

【0072】

本発明の水性分散液は、少なくとも一種の重合防止剤(C)を含み、これは防止剤(C)又は安定剤(C)ともいう。重合防止剤(C)は、UV吸収剤及びフリーラジカル捕捉剤から選択する。UV吸収剤は、UV放射線を熱エネルギーに変える。好ましいUV吸収剤としては、シュウ酸アニリド、トリアジン及びベンゾトリアゾール(後者は、チバ・ス

10

20

30

40

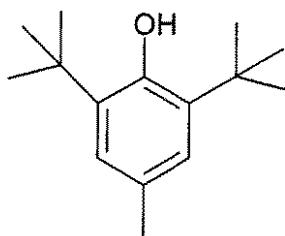
50

ペシャリティ・ケミカルズ製の T i n u v i n (登録商標) 製品として入手できる)、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル (M E H Q) などのハイドロキノンモノアルキルエーテルなどが挙げられる。フリーラジカル捕捉剤は、中間体として形成された遊離基と結合する。好ましいフリーラジカル補足剤としては、ヒンダードアミン光安定化剤 (H A L S s) などとして知られている立体障害ヒンダードアミンなどが挙げられる。例としては、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジン、2, 6 - ジ - t e r t - ブチルピペラジン、又はこれらの誘導体、例えば、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケートなどが挙げられる。他の有用な重合防止剤 (C) は、置換フェノール、特に

【0073】

10

【化3】



(C.1)

などの t e r t - アルキル - 置換フェノールである。

20

【0074】

本発明の一実施形態では、ハイドロキノンエーテル及び置換フェノールなど、2種以上の重合防止剤 (C) の混合物を利用する。

【0075】

(A) 及び (B) の合計量に対して全部で 0.1 ~ 1 質量 % の重合防止剤を添加する。

【0076】

重合防止剤 (C) は、顔料 (B) の分散工程においてなど、ポリウレタン (A) の合成の間又は後に添加することができる。

【0077】

30

本発明の一実施形態では、それぞれポリウレタン (A) 全量に対して、以下の質量比で、ジ又はポリイソシアネート (a)、他のジ又はポリイソシアネート (b)、化合物 (c)、及び必要に応じて一般式 I で示される他の化合物 (d) を使用する：

15 質量 % ~ 70 質量 %、好ましくは 30 質量 % ~ 60 質量 % のジ又はポリイソシアネート (a)、

0 質量 % ~ 60 質量 %、好ましくは 0 質量 % ~ 20 質量 % の他のジ又はポリイソシアネート (b)、

5 質量 % ~ 50 質量 %、好ましくは 30 質量 % ~ 50 質量 % の化合物 (c)、

0 質量 % ~ 20 質量 %、好ましくは 0 質量 % ~ 10 質量 % の一般式 I の化合物 (d)。

【0078】

40

それぞれの質量 % は、ポリウレタン (A) の全量を基準とする。

【0079】

本発明の好ましい形態では、ジ又はポリイソシアネート (a)、他のジ又はポリイソシアネート (b)、化合物 (c)、及び必要であれば一般式 I で示される他の化合物 (d) だけでなく、さらに少なくとも一種の求核性アルコール又はアミン、好ましくはモノアルコール又はモノアミン (これらはそれぞれ停止剤として作用し、以下では停止剤 (e) という) と反応させることにより、ポリイソシアネート (A) を製造する工程を含む。好ましい停止剤 (e) の例としては、モノ及びジ - C₁ ~ C₄ - アルキルアミン、特にジエチルアミン及び N, N - ジエタノールアミンなどが挙げられる。合成されるべきポリウレタン (A) に対して、10 質量 % 以下の停止剤 (e) が用いられる。

50

【0080】

ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I で示される他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)からのポリウレタン(A)の調製は、1工程以上で行うことができる。例えば、第1工程においてジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)及び化合物(c)を好ましくは触媒の存在下で反応させ、反応が停止した後に再びジ又はポリイソシアネート(b)及び一般式 I の化合物(d)及び必要に応じて停止剤(e)を添加する。また、ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、及び化合物(c)を、過剰量の他のジ又はポリイソシアネート(b)を用いて相互に反応させ、停止剤(e)を添加することにより反応を停止させることもできる。

10

【0081】

本発明の一実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)を、溶媒中、好ましくはトルエン、アセトン、又はテトラヒドロフランなどの有機溶媒又は有機溶媒の混合物、又はこれらの混合物中で反応させることができる。本発明の他の実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)の反応を、溶媒を用いずに実施することもできる。

【0082】

本発明の一実施形態では、ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)を、20 ~ 150 、好ましくは20 ~ 80 の温度で、相互に反応させる工程を有する。

20

【0083】

ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)の反応を早めるために、一種以上の触媒を用いることができる。当該触媒は、上述した触媒から選択することができる。

【0084】

ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)の反応が終結した後、例えば、ジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)などの未反応の出発材料を除去することにより、ポリウレタン(A)を分離することができる。(b)及び(c)及び必要に応じて(d)及び(e)などの未反応の出発材料を除去する好ましい方法としては、好ましくは減圧下で、これらを蒸留除去する方法である。薄膜蒸発器が特に好ましい。未反応のジ又はポリイソシアネート(b)を除去しないのが好ましい。

30

【0085】

ポリウレタン(A)の分子量 M_w は、500 ~ 50,000 g / mol 、好ましくは1,000 ~ 30,000 g / mol 、より好ましくは2,000 ~ 25,000 g / mol 、特に好ましくは2,000 g / mol である。分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)などによって測定できる。

40

【0086】

本発明の好ましい実施形態では、ポリウレタン(A)は、遊離NCO基を含まない。

【0087】

ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)、及び必要に応じて停止剤(e)の反応が生じた後、水に対するポリウレタン(A)の質量比を1 : 1 ~ 1 : 10 などとして、水を添加することができる。

【0088】

50

ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて一般式 I の他の化合物(d)及び停止剤(e)の反応が生じた後、酸性水素原子を十分に含む基を塩基で処理し、それらを相当する塩に変えることもできる。有用な塩基は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物及び重炭酸塩、又はアルカリ金属の炭酸塩である。有用な塩基としては、さらに、揮発性アミン、例えば、大気圧下での沸点が 180 以下であるアミン、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、又はトリエタノールアミンが挙げられる。同様に、塩基記は、 - ヒドロキシカルボン酸又は - アミノ酸、又は - ヒドロキシカルボン酸などの酸を用いて、相当する塩に変えることができる。

10

【 0089 】

ジ又はポリイソシアネート(a)、他のジ又はポリイソシアネート(b)、化合物(c)、及び必要に応じて(d)及び停止剤(e)の反応が生じた後、蒸留などによって、用いた有機溶媒を分離することができる。

【 0090 】

ポリウレタン(A)の調製後、一種以上の顔料(B)及び必要に応じて水を添加する。固体分含有量を 3 % ~ 40 %、好ましくは 35 % まで、より好ましくは 5 % ~ 30 % の範囲内とするのが好ましい。

【 0091 】

ポリウレタン(A)と顔料(B)との質量比は、広い範囲内で変えることができる。本発明の一実施形態では、顔料(B)に対するポリウレタン(A)の質量比が、 5 : 1 ~ 1 : 3 、好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 2 、より好ましくは 2 : 1 ~ 2 : 3 の範囲内である。

20

【 0092 】

その後、ポリウレタン(A)及び顔料(B)を分散させる。分散は、分散に好適な装置において行われる。 Skandex 製などの振とう機が例として挙げられる。超音波装置、高圧ホモジナイザー、2、3、4 又は 5 本のロールミル、ミニミル(m i n i m i l l)、ヘンシェルミキサー、振とうミル、アングミル(A n g m i l l s)、ギアミル(g e a r m i l l s)、ビーズミル、湿式ミル、サンドミル、アトライタ、コロイドミル、超音波ホモジナイザーにおいて、 Ultra Turrax 搅拌棒を用いて、特に 2、3、4 又は 5 本のロールミル、ミニミル、振とうミル、ギアミル、アングミル、ビーズミル、湿式ミル、サンドミル、コロイドミル、ボールミル、特に搅拌されたボールミルにより粉碎することにより、ポリウレタン(A)及び顔料(B)を分散させる。

30

【 0093 】

分散時間は 10 分 ~ 48 時間であるのが好ましいが、より長い時間もあり得る。分散時間は、 15 分 ~ 24 時間であるのが好ましい。

【 0094 】

分散の間の圧力及び温度条件は、一般的には重大ではないが、大気圧が好ましいことが判明した。温度は、 10 ~ 100 、より好ましくは 80 以下であるのが好ましいことが判明した。

【 0095 】

40

分散により、本発明の水性分散液が得られる。本発明の一実施形態では、本発明の水性分散液の固体分含有量は、 3 % ~ 40 % 、好ましくは 35 % 以下、より好ましくは 5 % ~ 30 % である。

【 0096 】

粉碎の間、通常の粉碎助剤を添加してもよい。

【 0097 】

分散後、ポリウレタン(A)により少なくとも部分的に被覆された顔料(B)の平均径は、通常は 20 nm ~ 1.5 μm 、好ましくは 60 ~ 500 nm 、より好ましくは 60 ~ 350 nm である。本発明において、当該平均径は、体積平均を示す。平均粒子径を測定するための有用な測定電気器具としては、コールター L S 230 などのコールターカウン

50

ターなどが挙げられる。

【0098】

本発明において、顔料(B)としてカーボンブラックを用いるのが望ましい場合、粒子径は、一次粒子の平均径に基づく。

【0099】

本発明の水性分散液は、熱開始剤、すなわち、60°で少なくとも一時間の半減期を有し、当該方法において遊離基に分解する化合物を含まない。これらの例は、過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)又は水溶性 AIBN 誘導体などのアゾ化合物、多置換、特に六置換エタン誘導体又は酸化還元触媒などである。

10

【0100】

本発明の一実施形態では、本発明の水性分散液が、少なくとも一種のポリウレタン(D)を含む。ポリウレタン(D)は、ジ又はポリイソシアネートと化合物(c)との反応により得ることができるが、アロファナート基は含まないのが好ましい。顔料(B)は、ポリウレタン(A)だけでなくポリウレタン(D)によっても少なくとも一部が覆われているのが特に好ましい。

【0101】

本発明の一実施形態では、本発明の水性分散液が、ポリウレタン(A)及びポリウレタン(D)を 10 : 1 ~ 1 : 2 、好ましくは 8 : 1 ~ 1 : 1 (質量比) で含む。

【0102】

本発明の一実施形態では、本発明の水性分散液が、少なくとも一種の光開始剤(E)を含む。光開始剤(E)は、分散前又は分散の後に添加することができる。

20

【0103】

好ましい光開始剤(E)としては、当業者に公知の光開始剤が挙げられ、例えば、“ Advances in Polymer Science ”、第 14 卷、 Springer 社 ベルリン 1974 、又は K . K . Dietliker 、 Chemistry and Technology of UV- , and EB- Formulation for Coatings, Inks and Paints 、第 3 卷 ; Photo initiators for Free Radical and Cationic Polymerization , P . K . T . Oldring (著) 、 SITA Technology 社、ロンドンに記載されているものが挙げられる。

30

【0104】

有用な光開始剤の例としては、EP-A 0007508 、 EP-A 0057474 、 DE-A 19618720 、 EP-A 0495751 、及び EP-A 0615980 などに記載されているモノ又はビスマルホスフィンオキシドが挙げられ、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、エチル 2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィナート、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ベンゾフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、フェニルグリオキシル酸、及びこれらの誘導体又は上述した光開始剤の混合物である。例としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセトナフトキノン、メチルエチルケトン、バレロフェノン、ヘキサノフェノン、-フェニルブチロフェノン、p-モルホリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-モルホリノデオキシベンゾフェノン、p-ジアセチルベンゼン、4-アミノベンゾフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、-メチルアントラキノン、tert-ブチルアントラキノン、アントラキノンカルボン酸エステル、ベンズアルデヒド、-テトラロン、9-アセチルフェナントレン、2-アセチルフェナントレン、10-チオキサントン、3-アセチルフェナントレン、3-アセチルインドール、9-フルオレノン、1-インダノン、1,3,4-トリアセチルベンゼン、チオキサンテン-9-オン、キサンテン-9-オン、2,4-ジメチルジオキサントン、2,4-ジエチルジオキサントン、2,4-ジ-iso-プロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル

40

50

、クロロキサンテノン、ベンゾインテトラハイドロピラニルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、7 - H - ベンゾインメチルエーテル、ベンズ[*d e*]アントラセン - 7 - オン、1 - ナフトアルデヒド、4 , 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、ミヒラーの(Michler's)ケトン、1 - アセトナフトン、2 - アセトナフトン、1 - ベンゾイルシクロヘキサン - 1 - オール、2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチルアセトフェノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 , 2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1 , 1 - ジクロロアセトフェノン、1 - ヒドロキシアセトフェノン、アセトフェノンジメチルケタール、o - メトキシベンゾフェノン、トリフェニルホスфин、トリ - o - トリルホスфин、ベンズ[*a*]アントラセン - 7 , 12 - ジオン、2 , 2 - ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタールなどのベンジルケタール、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - アミルアントラキノンなどのアントラキノン、及び2 , 3 - ブタンジオンなどである。

〔 0 1 0 5 〕

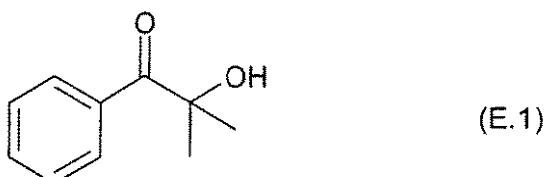
また、D E - A 1 9 8 2 6 7 1 2、D E - A 1 9 9 1 3 3 5 3、又はW O 9 8 / 3 3 7 6 1などに記載されている、フェニルグリオキサル酸エステル系の非黄変性又は低黄変性の光開始剤も好ましい。

[0 1 0 6]

好ましい光開始剤 (E) は、例えば活性化されて分解する光開始剤、いわゆる - ストリッターであり、例えばベンジルジメチルケタールなどのベンジルジアルキルケタール系の光開始剤が挙げられる。他の有用な - ストリッターの例としては、ベンゾイン誘導体、イソブチルベンゾインエーテル；ホスフィンオキサイド、特にモノ - 、及びビスアシルホスフィンオキサイド、(例えば、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド) 、 - ヒドロキシアルキルアセトフェノン (例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン (E. 1))

[0 1 0 7]

【化 4】

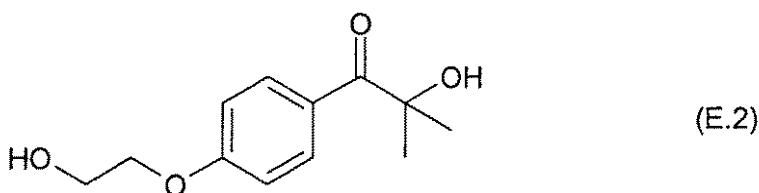


【 0 1 0 8 】

2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチル - 1 - プロパノン (E . 2)) 、

【 0 1 0 9 】

【化5】



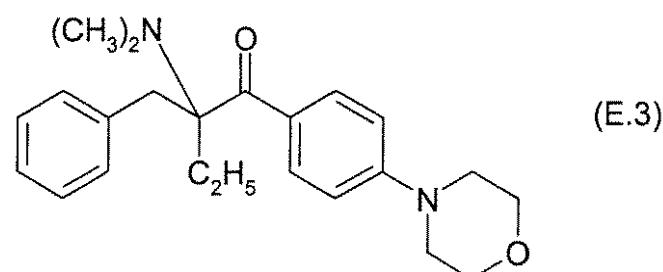
【0110】

10

ホスフィンスルフィド、及びエチル4-ジメチルアミノベンゾエート、及び(E.3))

【0111】

【化6】



20

【0112】

好みの他の光開始剤(E)としては、水素引き抜き性光開始剤、例えば置換又は無置換アセトフェノン、アントラキノン、チオキサントン、安息香酸エステル、又は置換又は無置換ベンゾフェノンなどが挙げられる。特に好みの例としては、イソプロピルチオキサントン、ベンゾフェノン、フェニルベンジルケトン、4-メチルベンゾフェノン、ハロメチル化ベンゾフェノン、アントロン、ミヒラー・ケトン(4,4'-ビス-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン)、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、アントラキノンが挙げられる。

30

【0113】

本発明の一実施形態では、ポリウレタン(A)と光開始剤(E)との質量比が、3:1~10000:1の範囲、好みは5:1~5000:1、最も好みは10:1~1000:1範囲となるように、十分な量の光開始剤(E)を本発明の水性分散液に添加する。

【0114】

必要に応じて、少なくとも一種のアミン、特に少なくとも一種の第三級アミンなど、少なくとも一種の共力剤を添加することにより、本発明の水性分散液(A)中の光開始剤(E)の効率を、向上させることができる。有用なアミンの例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミン変性ポリエーテルアクリレートなどのアミノアクリレートなどが挙げられる。ポリウレタン(A)の合成において第三級アミンなどのアミンを触媒として使用し、合成後に除去しない場合、触媒として用いた第三級アミンが共力剤として作用することもできる。同様に、COOH基やSO₃H基などの酸性基の中和に用いた第三級アミンが共力剤として作用することもできる。光開始剤(E)に対して、2倍モル量以下の共力剤を使用することができる。

40

【0115】

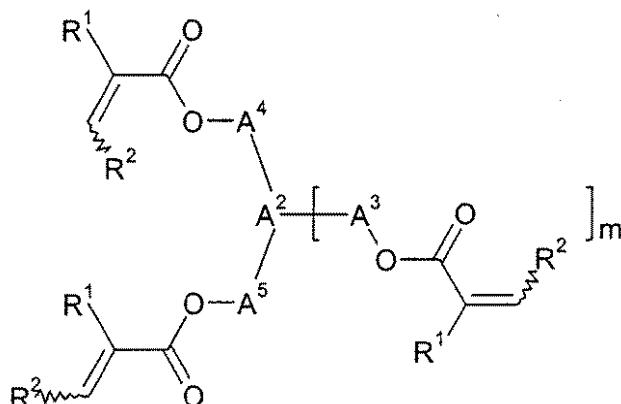
本発明の分散液には、C-C二重結合を有する一種以上の他の化合物(F)(以下、不飽和化合物(F)ともいう)を添加してもよい。特に好適な不飽和化合物(F)としては

50

、例えば一般式 I の化合物が挙げられる。さらに好適な不飽和化合物 (F) としては、下記一般式 F. 1

【0 1 1 6】

【化 7】



10

F.1

【0 1 1 7】

(式中、

20

R¹及びR²は、同一又は異なり、独立して水素及びC₁～C₁₀アルキル基から選択され

、mは、0～2の整数であり、好ましくは1であり、

A²は、m=0の時、CH₂、-CH₂-CH₂-、R⁸-CH、又はpara-C₆H₄であり、m=1の時、CH、C-OH、C-O-C(O)-CH=CH₂、C-O-CO-C(CH₃)=CH₂、R⁸-C、又は1,3,5-C₆H₃であり、m=2のとき炭素であり、

R⁸は、n-C₄H₉、n-C₃H₇、iso-C₃H₇などのC₁～C₄アルキル基から選ばれ、好ましくはC₂H₅、CH₃、又はフェニルであり、

A³、A⁴及びA⁵は、同一又は異なり、それぞれ、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH(CH₂H₅)-、-CH(CH₆H₅)-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-(CH₂)₈-、-(CH₂)₉-、-(CH₂)₁₀-、及び-CH(CH₃)-、(CH₂)₂-CH(CH₃)-などのC₁～C₂₀アルキレン基；cis-1,3-シクロヘキサリデン、trans-1,3-シクロヘキサリデン、cis-1,4-シクロヘキサリデン、trans-1,4-シクロヘキサリデンなどのcis-又はtrans-C₄～C₁₀シクロアルキレン基；それぞれ互いに隣接していない1～7個の炭素原子が酸素により置換されたC₁～C₂₀アルキレン基（例えば、-CH₂-O-CH₂-、-(CH₂)₂-O-CH₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-[(CH₂)₂-O]₂-、-[(CH₂)₂-O]₃-、-(CH₂)₂-）；4個以下のヒドロキシル基で置換され、及び互いに隣接していない1～7個の炭素原子が酸素により置換されたC₁～C₂₀アルキレン基（例えば、-CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-、-CH₂-O-[CH₂-CH(OH)-CH₂]₂-、-CH₂-O-[CH₂-CH(OH)-CH₂]₃-）；及び例えばpara-C₆H₄などのC₆～C₁₄アリーレン基から選択される）

で示されるものである。

【0 1 1 8】

一般式 F. 1 で示される特に好ましい化合物の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、三重にエトキシ化されたトリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、及びペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが挙げられる。

40

50

【0119】

また、非常に有用な不飽和化合物(F)の代表例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0120】

さらに非常に有用な不飽和化合物(F)の例としては、部分的又は完全に(メタ)アクリレート化された二量体トリメチロールプロパン、部分的又は完全に(メタ)アクリレート化された二量体トリメチロールエタン、部分的又は完全に(メタ)アクリレート化された二量体ペンタエリスリトールなどの部分的又は完全に(メタ)アクリレート化されたボリオールが挙げられる。

10

【0121】

不飽和化合物(F)は、(A)と(B)の合計量に対して、合計で100質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは25質量%以下で添加することができる。

【0122】

本発明の水性分散液は、基材の染色や印刷用の組成物として、あるいはこのような組成物の製造に非常に有用であり、例えば、顔料染色用の染色液や顔料印刷用の印刷ペーストの製造に有用である。したがって、本発明は、本発明の水性分散液を、基材の染色又は印刷用の製剤として、あるいはその製造への利用方法を提供する。同様に、本発明は、少なくとも一種の本発明の水性分散液を用いた基材の染色方法又は印刷方法を提供する。

20

【0123】

有用な基材材料としては、以下のものが挙げられる：

紙、厚紙、カード、木材、及び木台などのセルロース材料、これらはラッカー等で塗装されていてもよい；

アルミニウム、鉄、銅、銀、金、亜鉛又はこれらの合金からなる箔、シート又は工作物等の金属材料、これらはラッカー等で塗装されていてもよい；

ガラス、磁器や陶器などのケイ酸材料、これらは塗装されていてもよい；

あらゆる種類の高分子材料、例えばポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、メラミン樹脂、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、及びこれらのプロックコポリマーも含むコポリマー、生分解性ポリマー、及びゼラチンなどの天然高分子；

30

特に、卵殻などの食料品や食料品の各部；及び

スムースレザー、ナッパレザー又はスエードレザー状の天然及び人口レザー、化粧品；ポリエステル、変性ポリエステル、ポリエステル混紡織物、綿、綿混紡織物、黃麻、亜麻、麻、及びラミーなどの等のセルロース材料、ビスコース、羊毛、絹、ポリアミド、ポリアミド混紡織物、ポリアクリロニトリル、トリアセテート、アセテート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル-ポリウレタン混紡織物(例えば、Lycrea(登録商標))などの混紡織物、ポリエチレン-ポリプロピレン混紡織物、ポリエステルマイクロファイバー、及びガラス纖維織物などからなる纖維、糸、スレッド、編み物、織物、不織布、及び衣類。

40

【0124】

本発明の水性分散液は、インクジェット方式のインクとしてあるいはインク製造用に特に有用であり、特にインクジェット方式用の水性インクとして有用である。本発明の水性分散液は、顔料を含有するインクジェット方式用の水性インクの製造に極めて有用である。したがって、本発明は、本発明の水性分散液をインクジェット方式用インクの製造に利用する方法を提供する。本発明はまた、少なくとも一種の本発明の水性分散液を利用する工程を有するインクジェット方式用インクの製造方法を提供する。

【0125】

50

本発明では、インクジェット方式用インクを、インクジェットインク又は単にインクと称する。

【0126】

本発明の一実施形態では、本発明のインクジェットインクは、本発明の水性分散液を、1～40質量%、好ましくは2～35質量%含む。数量の質量%は、本発明のインクの全質量に対する。

【0127】

本発明の水性分散液は、インクジェットインクとして直接使用することができる。

【0128】

他の実施形態では、本発明のインクジェットインクは、少なくとも一種の混合剤(G)を含んでいてもよい。 10

【0129】

本発明の一実施形態では、本発明の水性分散液を水で希釈し、必要なら一種以上の混合剤(G)を添加することにより、本発明のインクジェットインクを製造する。

【0130】

本発明の一実施形態では、本発明のインクジェットインクの固体分含量は、5%～40%の範囲、好ましくは35%以下、より好ましくは10%～30%の範囲に設定される。

【0131】

本発明のインクジェット方式インクは、一種以上の有機溶剤を混合剤(G)として含有していてもよい。低分子量ポリエチレングリコールが混合剤(G)として好ましく、これらは一種以上の高沸点の水溶性又は水混和性の有機溶剤と混合して使用するのが好ましい。 20

【0132】

好ましい低分子量ポリエチレングリコールの平均分子量M_nは、通常100～6000g/mol、特に100～1500g/mol、最も150～500g/molの範囲内である。例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、及びトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどが挙げられる。 30

【0133】

低分子量ポリエチレングリコールが他の有機溶媒との混合物として、混合剤(G)として用いられた場合、他の有機溶媒は、一般的に高沸点(すなわち、大気圧下での沸点が一般的に100℃を超える)であり、ゆえに水に溶解するか混和性の水分保持有機溶剤である。

【0134】

有用な溶媒の例としては、多価アルコール、好ましくは、炭素原子数が2～8個、特に3～6個の非分岐及び分岐の多価アルコールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、及びアラビトール、アドニトール、及びキシリトールなどのペンチトール、ソルビトール、マンニトール、及びズルシトールなどのヘキシトールが挙げられる。 40

【0135】

さらに有用な溶媒としては、ポリプロピレングリコール、それらの低級ポリマー(二量体、三量体、及び四量体)、それらのモノアルキルエーテル(特に、C₁～C₆アルキルエーテル、さらに好ましくはC₁～C₄アルキルエーテル)が挙げられる。平均分子量M_nが100～6000g/molの範囲、特に最大1500g/mol、特に150～500 50

g / mol の範囲のポリプロピレングリコールが好ましい。これらの例としては、ジ - 、トリ - 及びテトラ - 1 , 2 - 及び - 1 , 3 - プロピレングリコール、及びジ - 、トリ - 及びテトラ - 1 , 2 - 及び - 1 , 3 - プロピレングリコールモノメチル、モノエチル、モノ - n - プロピル、モノイソプロピル、及びモノ - n - プチルエーテルが挙げられる。

【 0 1 3 6 】

また、溶媒として、低分子量ポリテトラヒドロフランも有用である。好ましい低分子量ポリテトラヒドロフランの平均分子量 M_w は、通常 150 ~ 500 g / mol 、好ましくは 200 ~ 300 g / mol 、より好ましくは約 250 g / mol (分子量分布と従って) である。

【 0 1 3 7 】

低分子量ポリテトラヒドロフランは、テトラヒドロフランのカチオン重合による公知の方法で得られる。生成物は線状ポリテトラメチレングリコールである。

【 0 1 3 8 】

さらに有用な溶媒としては、ピロリドンと N - アルキルピロリドンが挙げられ、これらのアルキル鎖は、好ましくは炭素原子数が 1 ~ 4 個、特に好ましくは 1 又は 2 個である。有用なアルキルピロリドンの例としては、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、及び N - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリドンが挙げられる。

【 0 1 3 9 】

特に好ましい溶媒の例としては、1 , 2 - プロピレングリコール、1 , 3 - プロピレングリコール、グリセロール、ソルビトール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール (M_w 300 ~ 500 g / mol) 、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ピロリドン、N - メチルピロリドン、及び N - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリドンが挙げられる。

【 0 1 4 0 】

低分子量ポリエチレングリコールを、一種以上の (例えば、2 、 3 、又は 4 個) 上述した溶媒と混合して使用してもよい。

【 0 1 4 1 】

本発明の一実施形態では、本発明のインクジェット方式インクは、0 . 1 ~ 80 質量 % 、好ましくは 2 ~ 60 質量 % 、さらに好ましくは 5 ~ 50 質量 % 、最も好ましくは 10 ~ 40 質量 % の非水溶媒を含んでいてもよい。

【 0 1 4 2 】

上述した特に好ましい溶媒の組み合わせを含む混合剤 (G) として用いられる非水溶媒に、好ましくは、尿素 (通常、顔料調製物の質量に対して 0 . 5 ~ 3 質量 % の範囲) を添加し、これにより溶媒混合物の保水性を高めることができる。

【 0 1 4 3 】

本発明のインクジェット方式インクは、さらに従来、水性のインクジェットインクや印刷や塗装業界で使用されている他の混合剤 (G) を含んでいてもよい。例えば、1 , 2 - ベンズイソチアゾリ - 3 - オン (A v e c i a 社から P r o x e 1 銘柄として商業的に利用可能である) 及びそのアルカリ金属塩、グルタルアルデヒド及び / 又はテトラメチロールアセチレンジウレア、P r o t e c t o l s (登録商標) 、抗酸化剤、アセチレンジオール、1 モルのアセチレンジオールあたり 20 ~ 40 mol のエチレンオキサイドを有し、分散効果を有し得るエトキシ化アセチレンジオールなどの脱気剤 / 脱泡剤 ; 粘度調節剤 ; 流動剤 ; 湿潤剤 (例えば、エトキシ化又はプロポキシ化脂肪又はオキソアルコール、ブロピレンオキサイド - エチレンオキサイドブロックコポリマー、オレイン酸又はアルキルフェノールのエトキシ化物、アルキルフェノールエーテル硫酸、アルキルポリグルコシド、アルキルホスホネート、アルキルフェニルホスホネート、アルキルホスフェイト、およびアルキルフェニルホスフェイト又は好ましくはポリエーテルシロキサンコポリマー、特に好ましくはアルコキシ化 2 - (3 - ヒドロキシプロピル) ヘプタメチルトリシロキサンなどに由来する湿潤性の表面活性剤 (通常 7 ~ 20 個、好ましくは 7 ~ 12 個のエチレンオキサイド単位のブロックと 2 ~ 20 個、好ましくは 2 ~ 10 個のブロピレンオキサイド)

10

20

30

40

50

単位のブロックを有し、顔料調整物中に0.05~1質量%の量で含まれる)、沈降防止剤、光沢改良剤、潤滑剤、接着性向上剤、皮張り防止剤、つや消し剤、乳化剤、安定化剤、疎水化剤、光制御添加剤、手ざわり改良剤、静電防止剤、及びpH調整剤のためのトリエタノールアミンなどの塩基、酸、特に乳酸又はクエン酸などのカルボン酸が挙げられる。これらの添加剤が本発明のインクジェット方式インクの構成成分である場合、その総量は、本発明の顔料調製物、特に本発明のインクジェット方式用インクの質量に対して、一般に2質量%、好ましくは1質量%である。

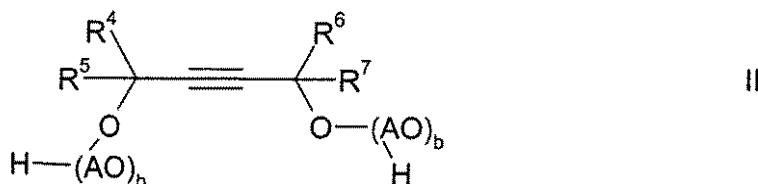
【0144】

さらに有用な混合剤(G)としては、例えば一般式II

【0145】

【化8】

10



【0146】

(式中、

20

A Oは、同一又は異なるアルキレンオキサイド単位、例えばプロピレンオキサイド単位、ブチレンオキサイド単位を示し、特にエチレンオキサイド単位を示し、

R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ同一又は異なり、分岐又は非分岐のC₁~C₁₀アルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、又はn-デシルを示し、さらに好ましくはC₁~C₄アルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、及びtert-ブチル；及び水素を示し、

bは、それぞれ同一又は異なり、0~50の範囲、好ましくは0又は1~30、及びさらに好ましくは3~20の整数から選択される)

で示されるアルコキシ化又は非アルコキシ化アセチレンジオールが挙げられる。

【0147】

本発明の好ましい実施形態では、R⁵及びR⁷がメチルである。

【0148】

本発明の好ましい実施形態では、R⁵及びR⁷がメチルであり、R⁴及びR⁶がイソブチルである。

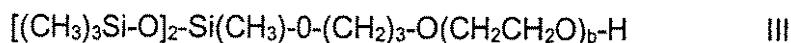
【0149】

他の好ましい混合剤としては、下記式III

【0150】

【化9】

40



【0151】

(式中、bは上述した通りである)

で示されるアルコキシ化又は非アルコキシ化されたケイ素化合物が挙げられる。

【0152】

50

本発明のインクジェット方式インクは、本発明の水性分散液の調製の際に用いることができる光開始剤(E)とは異なる他の光開始剤を含んでいてもよく、光開始剤は上述した光開始剤から選択される。

【 0 1 5 3 】

本発明の一実施形態では、本発明のインクジェット方式インクは、ドイツ標準規格 DIN 53018に準じて測定された23での動的粘度が、2~80mPa·sの範囲、好ましくは3~40mPa·sの範囲、さらに好ましくは最大25mPa·sである。

【 0 1 5 4 】

本発明の一実施形態では、本発明のインクジェット方式インクは、ドイツ標準規格 DIN 53993に準じて測定された25での表面張力が、24~70mN/mの範囲であり、特に好ましくは25~60mN/mの範囲である。

【 0 1 5 5 】

本発明の一実施形態では、本発明のインクジェット方式インクのpHは、5~10の範囲であり、好ましくは8~10の範囲である。

【 0 1 5 6 】

本発明のインクジェット方式インクは、優れた性能特性、特に良好な初期印刷性と良好な使用耐久性(co g e s h i o n)を有し、また特に、特に好ましい溶媒の組み合わせが用いられた場合には、良好な乾燥性を示し、高品質の画像、即ち光沢、陰影の深さ、乾燥摩擦耐久性、光耐久性、水耐久性や湿潤摩擦耐久性に優れた画像を与える。これらは特に、塗工紙や普通紙の印刷や織物基材の印刷に有用である。

【 0 1 5 7 】

本発明の他の側面は、本発明のインクジェット方式インクの製造方法である。本発明のインクジェット方式用のインクの製造方法は、例えば一工程以上において、本発明の水性分散液の少なくとも一種を、水及び必要なら少なくとも一種の混合剤(G)と相互に混合する工程を有する。

【 0 1 5 8 】

有用な混合方法としては、攪拌、強い振とうや分散が挙げられ、例えば混合は、ボールミル又は攪拌ボールミルを用いて実施される。

【 0 1 5 9 】

本発明の水性分散液、水、必要であれば(C)、必要であれば(D)、必要であれば(E)、必要であれば(F)、及び必要であれば(G)を混合する際に、添加順序はそれほど重要ではない。

【 0 1 6 0 】

したがって、本発明の一形態では、まず少なくとも一種のポリウレタン(A)を合成し、次に顔料(B)と共に分散させ、及びその後一種以上の所望の添加剤(C)、(D)、(E)、(F)及び/又は(G)と混合し、混合前又は混合後に水で希釈する。

【 0 1 6 1 】

本発明の他の形態では、(a)少なくとも一種のポリウレタン(A)及び少なくとも一種のポリウレタン(D)を合成し、次に重合防止剤(C)を混合し、(B)を分散させ、水で希釈し、必要に応じて一種以上の所望の添加剤(E)、(F)及び/又は(G)と混合する。

【 0 1 6 2 】

本発明の他の形態では、重合防止剤(C)の存在下で少なくとも一種のポリウレタン(A)を合成し、次に顔料(B)、少なくとも一種の所望の添加剤(D)、(E)、(F)、及び(G)と分散する。

【 0 1 6 3 】

本発明の他の形態では、少なくとも一種のポリウレタン(A)及び少なくとも一種のポリウレタン(D)を重合防止剤(C)の存在下で合成し、次に顔料(B)及び少なくとも一種の所望の添加剤(E)、(F)及び(G)と分散する。

【 0 1 6 4 】

10

20

30

40

50

本発明の他の形態は、少なくとも一種の本発明のインクジェット方式インクを用いた、インクジェット方式によるシート状又は3次元の基材の印刷方法であり、以下では本発明の印刷方法と称する。本発明の印刷方法を実施するためには、少なくとも一種の本発明のインクジェットインクを基材に印刷する。本発明の印刷方法の好ましい形態では、少なくとも一種の本発明のインクジェットインクを基材上に印刷した後、化学線照射により処理する工程を有する。

【0165】

このインクジェット方式では、通常水性インクを小さな液滴として基材上に直接噴射する。インクを一定の速度でノズルを介して加圧し、印刷パターンに応じて電界により基材上に直接噴射する連続方法と、着色ドットが現れるべき場所のみインクを吐出する非連続式又はドロップ・オン・デマンド方法とがある。なお、後者の方法は、圧電性結晶 (piezoelectric crystal) 又は加熱された中空の針 (バブル又はサーマルジェット方式) を用いてインク系に圧力をかけてインク液滴を吐出する方法である。これら的方法は、Text. Chem. Color、第19(8)版、第23頁～第29頁、1987、及び第21(6)版、第27頁～第32頁、1989に記載されている。

【0166】

本発明のインクは、バブルジェット (登録商標) 法や圧電性結晶を使用する方法に特に有用である。

【0167】

本発明のインクジェットインクは、化学線で硬化する。例えば200nm～450nmの範囲の波長の化学線が有用である。70mJ/cm²～2000mJ/cm²の範囲のエネルギーを有する化学線が有用である。化学線照射は、連続的に行ってもあるいは、例えばフラッシュ状に行ってもよい。

【0168】

本発明の一実施形態では、印刷後、化学線による処理前に、基材材料を熱的又はIR照射で中間乾燥させてもよい。好ましい条件の例としては、温度が30～120の範囲であり、乾燥時間が10秒～24時間、好ましくは最大30分、さらに好ましくは最大5分である。有用な赤外線は、例えば800nmを超える波長領域の赤外線である。有用な中間乾燥装置としては、熱中間乾燥用真空乾燥キャビネットのような乾燥キャビネットや赤外線ランプが挙げられる。

【0169】

同様に、化学線照射の際に放出した熱が中間乾燥効果を有していてもよい。

【0170】

しかしながら、本発明のインクジェットインクを用いて得られるインク及び印刷物は、化学線照射を用いて又は用いずに、熱により硬化することができる。例えば、本発明のインクジェットインクを用いて得られた印刷物は、25～150、好ましくは100～150、より好ましくは120～150で乾燥させることにより定着させることができる。

【0171】

さらに、本発明は、上述した本発明の印刷方法のうちの一種によって得られ、特にパリッとした感じの印刷画像や印刷図、また優れた手触りを持つ、紙、厚紙、卵殻などの食料品や食料品の各部、特に織物基材を提供する。また、本発明により印刷された基材は、軟スプットがほとんどない。

【0172】

本発明の他の実施形態では、それぞれ異なる色を有する異なる顔料を含む、二種以上の、好ましくは三種以上の異なる本発明のインクジェット方式インクを組み合わせてセットとすることができます。

【0173】

さらに、本発明は、少なくとも一種の顔料 (B)、少なくとも一種の重合防止剤 (C)、及び少なくとも一種のポリウレタン (A) を分散させることにより製造される少なくと

10

20

30

40

50

も一部分が被覆された顔料であって、前記ポリウレタン（A）が、

（a）15質量%～70質量%、好ましくは30質量%～60質量%の、一分子あたり平均で1～10個のアロファナート基及び平均で1～10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び、必要に応じて

（b）0質量%～60質量%、好ましくは0質量%～20質量%の他のジ又はポリイソシアネートを、

（c）5質量%～50質量%、30質量%～50質量%の、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する化合物と、

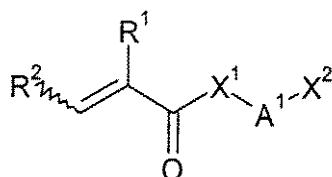
反応させることにより得られるものである顔料を提供する（数量の質量%は、ポリウレタン（A）の全量に基づく）。 10

【0174】

特に本発明は、少なくとも一部分が被覆された上述した顔料であって、ジ又はポリイソシアネート（a）が、少なくとも一種のジ又はポリイソシアネート（a1）と、下記一般式I

【0175】

【化10】



10

20

【0176】

（式中、

R¹及びR²は、同一又は異なり、水素、及びC₁～C₁₀アルキルから独立して選択され、

X¹は、酸素及びN-R³から選択され、

A¹は、C₁～C₄アルキル、フェニル、又はO-C₁～C₄アルキルによって、非置換であるか又は单置換若しくは多置換されたC₁～C₂₀アルキレンから選択され、ここで、C₁～C₂₀アルキレンの一種以上の隣接していないCH₂基が、酸素によって置換されていてもよく； 30

X²は、水酸基及びNH-R³から選択され、

R³は、それぞれ同一又は異なり、水素、C₁～C₁₀アルキル、及びフェニルから選択される）

で示される少なくとも一種の化合物により得られる顔料を提供する。

【0177】

特に、本発明は、ポリウレタン（A）によって少なくとも部分的に被覆された顔料であって、ポリウレタン（A）が

（a）15質量%～70質量%の、一分子あたり平均で1～10個のアロファナート基及び平均で1～10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び、必要に応じて 40

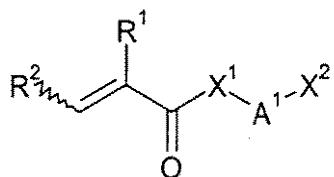
（b）0質量%～60質量%の他のジ又はポリイソシアネートを、

（c）5質量%～50質量%の、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する化合物、及び

（d）下記一般式I

【0178】

【化11】



【0179】

(式中、

R¹及びR²は、同一又は異なり、水素、及びC₁～C₁₀アルキルから独立して選択され

10

X¹は、酸素及びN-R³から選択され、

A¹は、C₁～C₄アルキル、フェニル、又はO-C₁～C₄アルキルによって、非置換であるか又は单置換若しくは多置換されたC₁～C₂₀アルキレンから選択され、ここで、C₁～C₂₀アルキレンの一種以上の隣接していないCH₂基が、酸素によって置換されていてもよく；

X²は、水酸基及びNH-R³から選択され、

R³は、それぞれ同一又は異なり、水素、C₁～C₁₀アルキル、及びフェニルから選択される)

20

で示される少なくとも一種の化合物と反応させることにより得られる顔料を提供する。

【0180】

本発明の少なくとも部分的に被覆された顔料の製造方法は、上記に記載しており、同様に本発明の課題に不可欠な要素である。

【0181】

本発明の少なくとも部分的に被覆された顔料は、例えば、乾燥、凍結乾燥、濾過又はこれらの組み合わせにより、本発明の水性分散液から水を除去することによって得られる。

【0182】

少なくとも部分的に被覆された本発明の顔料は、インクジェット方式のインクの製造特に有用である。

30

【0183】

さらに、本発明は、

(a) 15質量%～70質量%、好ましくは30質量%～60質量%の、一分子あたり平均で1～10個のアロファナート基及び平均で1～10個のC-C二重結合を含むジ又はポリイソシアネート、及び、

(b) 必要に応じて、0質量%～60質量%、好ましくは0質量%～20質量%の他のジ又はポリイソシアネートを、

(c) 5質量%～50質量%、30質量%～50質量%の、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有する化合物、及び、必要に応じて

(d) 一般式Iで示される少なくとも一種の化合物と、
反応させることにより得られるポリウレタン(A)を提供する。

40

【0184】

数量の質量%は、ポリウレタン(A)の全量に基づく。

【0185】

本発明の一実施形態では、本発明のポリウレタン(A)は、水素化ヨウ素数の測定及び¹H-NMR分光法などにより測定することができる二重結合密度が、(A)の0.1～5mol/kg、好ましくは(A)の0.5～3mol/kg、最も好ましくは(A)の1～2mol/kgである。

【0186】

合成の間、又は合成の直後に、少なくとも一種の重合防止剤(C)を混合することで、

50

本発明のポリウレタン(A)の耐久性が向上する。

【 0 1 8 7 】

本発明のポリウレタン(A)の製造方法は、上記に記載しており、同様に本発明の課題に不可欠な要素である。

【 0 1 8 8 】

本発明のポリウレタン(A)は、本発明のインクジェットインクの製造、及び本発明の水性分散液の製造に特に有用である。

【 実施例 】

【 0 1 8 9 】

本発明を実施例により具体的に説明する。

10

【 0 1 9 0 】

一般的な前置き

いずれの場合も、NCO含量はドイツ標準規格DIN53185に準拠した滴定法により測定した。

【 0 1 9 1 】

本発明の顔料の被覆の程度は、凍結割断法を用いて透過型電子顕微鏡により測定した。本発明における固形分%濃度は、すべて質量%である。本発明における固形分はすべて150、30分間乾燥させることにより測定した。

【 0 1 9 2 】

動的粘度は、それぞれ室温で測定した。

20

【 0 1 9 3 】

I . 本発明の少なくとも部分的に被覆された顔料の製造

I . 1 . 本発明のポリウレタン(A . 1)の製造

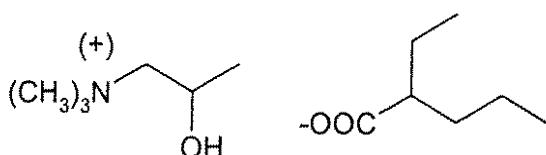
I . 1 . 1 アロファナート基及びC-C二重結合を有するジイソシアネート(a . 1)の製造

EP1144476B1の実施例1.1を繰り返した。ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)(a.1.1)を2-ヒドロキシエチルアクリレート及び窒素と攪拌フラスコ中で混合し、80に加熱した。200質量ppmのN,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム2-エチルヘキサノエート

【 0 1 9 4 】

30

【 化 1 2 】



を加えた後、30分間以内で120まで昇温した。その後、滴定により測定されるNCO含量が反応混合物の全量に対して25質量%となるまで、得られた反応混合物を連続的に攪拌しながら120に維持した。(a.1.1)に対して250質量ppmのジ(2-エチルヘキシル)ホスフェイトを添加することにより反応を停止した。次に、得られた混合物から未反応のHDIを、135、2.5mbarの薄膜蒸発器中で除去した。得られたジイソシアネート(a . 1)のNCO含量は15質量%、23での粘度は1200mPa·sであった。残ったHDI含量は0.5質量%未満であった。C-C二重結合の密度は1分子あたり2個のC-C二重結合であった。

40

【 0 1 9 5 】

I . 1 . 2 本発明のポリウレタン(A . 1)への(a . 1)の変換

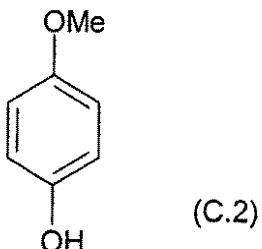
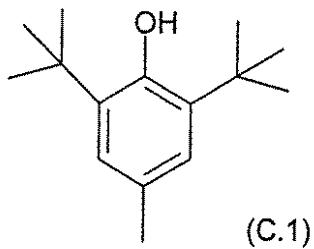
モル比1:1:2のイソフタル酸、アジピン酸及び1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン(異性体混合物)の重縮合により得られた、分子量M_wが800g/molのポ

50

リエステルジオール 75.7 g を、120 まで加熱した。得られた溶融物を、スターラー、還流冷却器、ガス導入管及び滴下漏斗を備えた2リットル反応容器に移し、窒素雰囲気下で130 まで加熱した。ポリエステルジオールが一度、透明な溶融物となった時点で、攪拌しながら80 まで冷却した。その後、ネオペンチルグリコール9.8 g と1,1-ジメチロールプロピオン酸32.3 g、重合防止剤(C.1)0.28 g、及び重合防止剤(C.2)0.14 g

【0196】

【化13】



10

【0197】

(式中、Me = CH₃) を添加し、60 まで冷却した。その後、テトラヒドロフラン(THF)278.4 g、ジイソシアネート(a.1)111.4 g 及びヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)(a.2.1)49.3 g を加えた。次に、ジ-n-ブチルスズジラウレート(全固形分に対して1000 ppm)0.28 g を添加し、滴定により測定されるNCO含量が反応混合物の全量に対して0.9質量%に減少するまで、60 で攪拌した。その後、氷浴を用いて反応混合物を室温まで冷却し、THF12.6 g に溶解したジエタノールアミン12.6 g を添加することにより反応を停止させた。この酸性基を、THF24.3 g に溶解したトリエチルアミン24.3 g で中和し、本発明のポリウレタン(A.1)を得た。本発明のポリウレタン(A.1)のガラス転移温度は36 であった。

【0198】

I.1.2 本発明のポリウレタン(A.2)への(a.1)の変換
モル比1:1:2のイソフタル酸、アジピン酸及び1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン(異性体混合物)の重縮合により得られた、分子量M_wが800 g/molのポリエステルジオール63.1 g を、120 まで加熱した。得られた溶融物を、スターラー、還流冷却器、ガス導入管及び滴下漏斗を備えた2リットル反応容器に移し、窒素雰囲気下で130 まで加熱した。ポリエステルジオールが一度、透明な溶融物となった時点で、攪拌しながら80 まで冷却した。その後、ネオペンチルグリコール8.2 g と1,1-ジメチロールプロピオン酸26.8 g、重合防止剤(C.1)0.3 g、及び重合防止剤(C.2)0.15 g を添加し、60 まで冷却した。その後、テトラヒドロフラン(THF)297.5 g、ジイソシアネート(a.1)185.6 g 及びヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)(a.2.1)13.7 g を加えた。次に、ジ-n-ブチルスズジラウレート(全固形分に対して1000 ppm)0.3 g を添加し、滴定により測定されるNCO含量が反応混合物の全量に対して0.7質量%に減少するまで、60 で攪拌した。その後、氷浴を用いて反応混合物を室温まで冷却し、THF10.5 g に溶解したジエタノールアミン10.5 g を添加することにより反応を停止させた。この酸性基を、THF20.2 g に溶解したトリエチルアミン20.2 g で中和し、本発明のポリウレタン(A.2)を得た。本発明のポリウレタン(A.2)のガラス転移温度は34 であった。

【0199】

I.1.3 本発明のポリウレタンへ(A.3)への(a.1)の変換
モル比1:1:2のイソフタル酸、アジピン酸及び1,4-ジヒドロキシメチルシクロ

20

30

40

50

ヘキサン(異性体混合物)の重縮合により得られた、分子量M_wが800g/molのポリエステルジオール75.7gを、120まで加熱した。得られた溶融物を、スターラー、還流冷却器、ガス導入管及び滴下漏斗を備えた2リットル反応容器に移し、窒素雰囲気下で130まで加熱した。ポリエステルジオールが一度、透明な溶融物となった時点で、攪拌しながら80まで冷却した。その後、ネオペンチルグリコール9.8gと1,1-ジメチロールプロピオン酸32.3g、重合防止剤(C.1)0.3g、及び重合防止剤(C.2)0.14gを添加し、60まで冷却した。その後、アセトン278.4g、ジイソシアネート(a.1)111.4g及びヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)(a.2.1)49.3gを加えた。次に、ジ-n-ブチルスズジラウレート(全固形分に対して1000ppm)0.3gを添加し、滴定により測定されるNCO含量が反応混合物の全量に対して0.9質量%に減少するまで、60で攪拌した。その後、氷浴を用いて反応混合物を室温まで冷却し、アセトン12.6gに溶解したジエタノールアミン12.6を添加することにより反応を停止させた。この酸性基を、アセトン4.3gに溶解したトリエチルアミン24.3gで中和し、本発明のポリウレタン(A.3)を得た。本発明のポリウレタン(A.3)のガラス転移温度は32であった。

【0200】

I.2. 本発明の少なくとも部分的に被覆された顔料の水性分散液の製造、一般的な調製

本発明の水性分散液を、60gのガラスボール(直径0.25~0.5mm)を用いたスカンデックス振とう機で製造した。組成は表1にまとめて記載する。原料とガラスボールをスカンデックスに測り入れ、混合物を表1に示す時間で振とうした。その後、試料を取り出し、分散した顔料の平均径を測定し(コールターカウンターLS230)、被覆の程度を測定した。pHを測定し、必要に応じてトリエタノールアミンで8~8.5に調整した。本発明の水性分散液WD.1~WD.3を得た。

【0201】

【表1】

表1：本発明の水性分散液WD.1~WD.3の原料及び調製条件

原料	WD.1	WD.2	WD.3
(B) [g]	6	6	6
(A.1) [g]	6	-	-
(A.2) [g]	-	6	-
(A.3) [g]	-	-	6
殺生物剤1 [g]	0.2	0.2	0.2
(G.1) [g]	0.08	0.08	0.08
(G.2) [g]	2	2	2
蒸留水 [g]	25.72	25.72	25.72
分散時間 [h]	2	2	2
顔料の平均径 [nm]	61	74	65

【0202】

表1において、原料の量は、特別な記載のない限り、gで示してある。

(B) : C.I.P.R.(ピグメントレッド)122。(A.2)は固形分含有量で計算した。

10

20

30

40

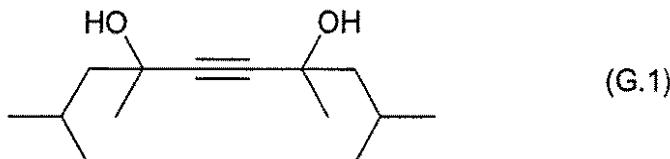
50

殺生物剤 1 は、 1 , 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オンを 20 質量 % 含むプロピレングリコール溶液である。

添加剤 :

【 0 2 0 3 】

【 化 1 4 】



10

(G . 2) : ポリエチレングリコール、 M_n 200 g / mol 。

【 0 2 0 4 】

I I . 本発明のインクジェット方式用インクの調製

I I . 1 本発明のインクジェット方式用マゼンタインク T . 1 の調製

以下のものを、ガラススピーカー中に互いに混合した :

20 g の W D . 1 、

1 g の尿素、

0 . 3 6 g の光開始剤 (E . 1)

20

3 g の平均分子量 M_n が 200 g / mol のポリエチレングリコール、

4 . 5 g の 1 , 2 - ペンタンジオール、

1 3 g のグリセロール、

0 . 4 g の 20 質量 % のベンズイソチアゾリン - 3 - オンを含むプロピレングリコール溶液、

0 . 0 5 g の式 $[(C H_3)_3 S i - O]_2 - S i (C H_3) - O - (C H_2)_3 - O (C H_2 C H_2 O)_8 - H$ で表されるエトキシ化トリシロキサン、

0 . 2 g のトリエタノールアミン、

5 7 . 6 9 g の蒸留水。

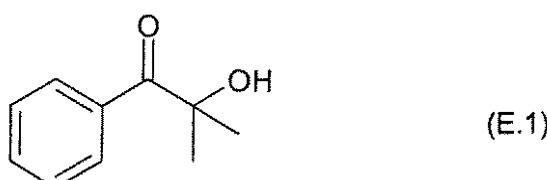
【 0 2 0 5 】

30

ガラス繊維フィルター (カットオフサイズ 1 μm) でろ過して、本発明のインク T . 1 を得た。本発明のインク T . 1 は、 pH が 8 . 9 で、動的粘度が 3 . 4 mPa · s であった。

【 0 2 0 6 】

【 化 1 5 】



40

【 0 2 0 7 】

I I . 2 本発明のインクジェット方式用マゼンタインク T . 2 の調製

以下のものを、ガラススピーカー中に互いに混合した :

20 g の W D . 2 、

1 g の尿素、

3 g の平均分子量 M_n が 200 g / mol のポリエチレングリコール、

4 . 5 g の 1 , 2 - ペンタンジオール、

1 3 g のグリセロール、

50

0.4 g の 20 質量 % のベンズイソチアゾリン - 3 - オンを含むプロピレングリコール溶液、

0.05 g の式 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_8-\text{H}$ で表されるエトキシ化トリシロキサン、

57.49 g の蒸留水。

【0208】

ガラス纖維フィルター（カットオフサイズ 1 μm ）でろ過して、本発明のインク T. 2 を得た。本発明のインク T. 2 は、pH が 8.4 で、動的粘度が 3.7 mPa·s であった。

【0209】

I I . 3 本発明のインクジェット方式用マゼンタインク T. 3 の調製
以下のものを、ガラスピーカー中に互いに混合した：

20 g の WD . 3 、

1 g の尿素、

0.36 g の光開始剤 (E. 1) 、

3 g の平均分子量 M_n が 200 g / mol のポリエチレングリコール、

4.5 g の 1,2 - ペンタンジオール、

13 g のグリセロール、

0.4 g の 20 質量 % のベンズイソチアゾリン - 3 - オンを含むプロピレングリコール溶液、

0.05 g の式 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_8-\text{H}$ で表されるエトキシ化トリシロキサン、

0.2 g のトリエタノールアミン、

57.49 g の蒸留水。

【0210】

ガラス纖維フィルター（カットオフサイズ 1 μm ）でろ過して、本発明のインク T. 3 を得た。本発明のインク T. 3 は、pH が 9.1 で、動的粘度が 3.5 mPa·s であった。

【0211】

I I I . 本発明のインクジェット方式用インクの印刷試験

本発明のインク T. 1、T. 2、及び T. 3 をそれぞれカートリッジに充填し、Mimaki TX2 720 プリンターを用いて 720 dpi で未処理の綿布に印刷した。ノズルの目詰まりなく印刷物が得られた。

【0212】

次に、綿布に三種の処理を行った：

処理 1 では、熱乾燥を行わずに化学線に暴露した。

処理 2 では、後の光への暴露を行わずに熱乾燥した。

処理 3 では、後の熱乾燥を伴って化学線に暴露した。

【0213】

熱乾燥では、乾燥キャビネット中、150 で 5 分間、乾燥した。

【0214】

化学線の照射は、2 個の異なる UV ランプ (Eta Plus M-400-U2H、Eta Plus M-400-U2HC) を有する IST から UV 照射器を用いて行った。暴露時間は、600 mJ / cm² のエネルギー投入量で、10 秒間であった。

【0215】

表 2 の通り、本発明の印刷基材 S1.1 ~ S1.3、S2.1 ~ S2.3、及び S3.1 ~ S3.3 が得られた。耐擦過性は ISO-105-D02:1993 に準じて決定した。また洗濯堅牢性は ISO-105-C06:1994 に準じて決定した。

【0216】

10

20

30

40

【表2】

表2：本発明により印刷された綿布の堅牢性

インク	硬化処理	基材	堅牢性 (乾)	堅牢性 (湿)	洗濯堅牢性
T.1	1	S1.1	2-3	2	3
T.1	2	S1.2	3	2-3	4
T.1	3	S1.3	4	3-4	4
T.2	1	S2.1	3	3	4
T.2	2	S2.2	4	3	4
T.2	3	S2.3	4	3-4	4-5
T.3	1	S3.1	2-3	1-2	2-3
T.3	2	S3.2	4	2-3	3-4
T.3	3	S3.3	4	2-3	3-4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 B	67/20	(2006.01) C 0 9 B 67/20 H
C 0 9 B	67/46	(2006.01) C 0 9 B 67/46 B
B 4 1 M	5/00	(2006.01) B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J	2/01	(2006.01) B 4 1 J 2/01 5 0 1
C 0 8 G	18/72	(2006.01) C 0 8 G 18/72 W

(72)発明者 シンプソン, ポール アンドリュー

ドイツ、67063、ルートヴィッヒスハーフェン、ライトボルトシュトラーセ、21エー

(72)発明者 ディールマン, ゲルノト

ドイツ、68623、ラムペルトハイム、シュツェンシュトラーセ、39

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特表2002-533542 (JP, A)

国際公開第2005/080484 (WO, A1)

特開平10-279656 (JP, A)

特表2003-510432 (JP, A)

特開2005-272790 (JP, A)

特開昭61-243815 (JP, A)

特開2005-325190 (JP, A)

国際公開第2006/089933 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 3 0

B 4 1 J 2 / 0 1

B 4 1 M 5 / 0 0

C 0 8 G 1 8 / 7 2

C 0 9 B 6 7 / 0 8

C 0 9 B 6 7 / 2 0

C 0 9 B 6 7 / 4 6

C 0 9 C 3 / 1 0

C 0 9 D 1 1 / 0 2

C 0 9 D 1 7 / 0 0